

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許出願公告番号

特公平6-59388

(24) (44)公告日 平成 6 年(1994) 8 月10日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 D 53/36	Z A B G	9042-4D		
A 6 2 D 3/00		7416-2E		
B 0 1 J 21/06	Z A B A	8017-4G		
23/14	Z A B A	8017-4G		
23/22	Z A B A	8017-4G		

請求項の数20(全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平2-508147

(86) (22)出願日 平成 2 年(1990) 4 月30日

(86)国際出願番号 P C T / U S 9 0 / 0 2 3 8 6

(87)国際公開番号 W O 9 0 / 1 3 3 5 2

(87)国際公開日 平成 2 年(1990)11月15日

(65)公表番号 特表平4-501380

(43)公表日 平成 4 年(1992) 3 月12日

(31)優先権主張番号 3 4 5 8 0 2

(32)優先日 1989年 5 月 1 日

(33)優先権主張国 米国 (U S)

(71)出願人 999999999

アライドシグナル・インコーポレーテッド

アメリカ合衆国ニュージャージー州07960,
モーリス・カウンティ, モーリス・タウン
シップ, コロンビア・ロード・アンド・パ
ーク・アベニュー (番地なし)

(72)発明者 レスター, ジョージ・アール

アメリカ合衆国イリノイ州60068, パー
ク・リッジ, ヴァイン・ストリート 2 エ
イ 209

(74)代理人 弁理士 湯浅 恭三 (外 6 名)

審査官 野田 直人

(54)【発明の名称】 有機ハロゲン化合物の触媒による破壊

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】いかなる炭素-水素結合も持たない炭素原子数 1 の有機ハロゲン化合物を含有するガス流を処理する方法であって、前記ガス流を約200～約500℃の温度で有効量の水の存在下にチタニアを含んでなる触媒と接触させて前記有機ハロゲン化合物を二酸化炭素とハロ酸に転化する工程を含んでなる、前記方法。

【請求項 2】触媒が酸化タングステンを金属として、チタニアの約0.1～約20重量%の濃度で含有している請求の範囲第 1 項に記載の方法。

【請求項 3】触媒が酸化バナジウムをチタニアの約0.1～約20重量%の濃度で含有している請求の範囲第 1 項または第 2 項に記載の方法。

【請求項 4】触媒が白金、パラジウムおよびロジウムよりなる群から選ばれる貴金属を含有している請求の範囲

2

第 1 項、第 2 項または第 3 項に記載の方法。

【請求項 5】貴金属がチタニアの約0.01～約5重量%の濃度で存在する白金である請求の範囲第 4 項に記載の方法。

【請求項 6】触媒上で、酸素または空気により燃焼させられる廃ガス流に有機化合物を添加することにより水を与え、その有機化合物が X がハロゲン原子の全濃度であるとして少なくとも 1 : 1 の H : X 原子比を与える濃度で存在している請求の範囲第 1 項に記載の方法。

10 【請求項 7】触媒が酸化スズをチタニウムの100g原子当たりスズ約0.1～約2.0グラム原子の濃度で含有している請求の範囲第 1 項、第 2 項、第 3 項または第 4 項に記載の方法。

【請求項 8】有機ハロゲン化合物、他の有機化合物およびそれらの混合物よりなる群から選ばれる化合物を含有

するガス流を処理する方法であって、ガス流を、前記化合物を二酸化炭素、水およびハロゲン酸に転化するのに有効な量の酸化剤と水の存在下に約200〜約500℃の温度でチタニアを含んでなる触媒と接触させる工程を含んでなる前記方法。

【請求項9】触媒が酸化バナジウムをチタニアの約0.1〜約20重量%の濃度で含有している請求の範囲第8項に記載の方法。

【請求項10】触媒が白金、パラジウムおよびロジウムよりなる群から選ばれる貴金属を含有している請求の範囲第8項または第9項に記載の方法。

【請求項11】貴金属がチタニアの約0.01〜約5重量%の濃度で存在する白金である請求の範囲第10項に記載の方法。

【請求項12】触媒が、金属として、チタニアの約0.1〜約20重量%の濃度で存在する酸化タングステンを含有している請求の範囲第8項、第9項または第10項に記載の方法。

【請求項13】触媒が酸化スズをチタニウムの100g原子当たりスズの約0.1〜約2.0g原子の濃度で含有している請求の範囲第8項、第9項、第10項または第12項に記載の方法。

【請求項14】触媒上で有機化合物を燃焼することにより水を与え、その有機化合物は、Xがハロゲン原子の全濃度であるとして、少なくとも1:1のH:X原子比を与えるのに十分な濃度でガス流中に存在している請求の範囲第8項に記載の方法。

【請求項15】有機ハロゲン化合物、他の有機化合物およびそれらの混合物を含有するガス流を処理する触媒であって、活性触媒成分としてチタニア、酸化バナジウム、酸化タングステン、および白金、パラジウムおよびロジウムよりなる群から選ばれる少なくとも1種の貴金属を含んでなり、酸化バナジウム、酸化タングステンおよび貴金属がチタニア上に均一に分散されていることを特徴とする前記触媒。

【請求項16】チタニアが担体の体積当たり約50〜約400gのチタニア濃度で存在している請求の範囲第15項に記載の触媒。

【請求項17】酸化タングステンが、金属として、チタニアの約0.1〜約20重量%の濃度で存在している請求の範囲第15項に記載の触媒。

【請求項18】酸化バナジウムが、金属として、チタニアの約0.1〜約20重量%の濃度で存在している請求の範囲第15項に記載の触媒。

【請求項19】触媒がまた酸化スズをチタニウムの100g原子当たり約0.1〜約2.0g原子のスズ濃度で有している請求の範囲第15項に記載の触媒。

【請求項20】貴金属が白金にあり、チタニアの約0.01〜約5重量%の濃度で存在している請求の範囲第15項に記載の触媒。

【発明の詳細な説明】

発明の背景

触媒による灰化（酸化）は、廃ガス、たとえば炭化水素および酸素化された炭化水素、例えばアルコール、エステル、酸などのようなを含めて有害なおよび／または有毒な有機成分を含有する、溶媒、インク、ペイントなどの蒸気を精製するエネルギーの効率的な方法である。このような方法は、約600℃以下の温度で過剰の酸素の存在下において廃ガス流を触媒と接触させることを含む。廃ガスと触媒との接触時間または滞留時間は、0.1秒より短いオーダーの、非常に短時間である。しかしながら、廃ガス流中のハロゲン化された化合物の存在は、使用される触媒がハロゲン化合物により毒されるまたは失活させられるからこの方法の使用を普通は阻害する。以後有機ハロゲン化合物と称する、ハロゲン化された有機化合物を含有する流れは、普通は、1秒より大きなオーダーの、長い滞留時間を与えるべく十分に大きい反応器を使用して、少なくとも1100℃の温度での熱灰化により精製しなければならない。したがって、熱灰化には次の二つの不利な点がある：1）ガス流を大量の燃料の消費を必要とする高温に加熱しなければならない、および2）大きな反応器は大資本の投資を必要とする。それゆえ、更に低い温度と更に短い滞留時間で有機ハロゲン化合物を破壊できる触媒に対する必要性が存在する。従来技術は単一の有機ハロゲン化合物を含有するガス流が触媒を使用して酸化しうることを示している。たとえば、米国特許第4,039,623号明細書は炭素原子数2〜4のハロゲン化炭化水素を含有する廃ガスはその廃ガスを水和された酸化ニッケル触媒と接触させることにより処理できることを教示している。この4,039,623号特許明細書に開示される方法は塩化ビニルのような不飽和塩素化炭化水素に最もよく作用する。米国特許第4,059,675号、同第4,059,676号および同第4,059,683号明細書は、炭素原子数1〜4の塩素化された有機化合物を分解するためにルテニウム、ルテニウムプラス白金および白金を非酸化性担体上に分散して含有する触媒の使用をそれぞれ開示している。ハロゲン化された有機化合物は水素原子の総数が化合物中のハロゲン原子の総数と少なくとも等しいことが特徴である。これら化合物は少なくとも350℃の温度で触媒と接触せしめられる。酸化生成物はCO₂、H₂O、HClおよびCl₂である。このようにこれらの触媒と方法を使用すると、HClとCl₂の両方が生成する。Cl₂の生成はそれが極度に腐食性であるので望ましくないのである。特開昭61-141919号公報は1,1,1-トリクロロエタンを含有する排ガスがバナジウム、クロム、タングステン、マンガン、コバルトおよびニッケルの一種またはそれ以上の触媒酸化物との接触により処理できることを教示している。ガスを150〜300℃で1〜30秒間触媒と接触せなければならぬ。最後に、村上等〔触媒作用に関する第

7回国際会議(The Seventh International Congress on Catalysis)の予稿集1980年7月3~4日、東京、日本、報文B49参照)はチタニア触媒上の酸化バナジウムはベンゼンを酸化できるが、酸化されるベンゼンのうち僅かに半分のベンゼンしか完全には酸化されず、残りの半分は無水マレイン酸に転換されることを開示している。

また、G. C. BondおよびN. SadeghによりJ. Appl. Chem. Biotechnol., 25, 241~248 (1975)にアルミナ触媒上の白金は CCl_4 、 CHCl_3 などのような化合物を破壊するのに使用できることが報告された。しかしながら、彼等の方法は炭化水素燃料の燃焼を必要とし、そして効果的に行うためには420℃以上の温度で実施しなければならない。最後に、この技術分野の状況についての概観がJ. J. SpiveyによりInd. Eng. Chem. Res., 26, 2165-80 (1987)に発表された。

これらの参考文献が示すことは、有機ハロゲン化合物、特にC-H結合を何ら含有しない炭素原子数1の有機ハロゲン化合物、たとえば CCl_4 、 ClCOOH 、 CF_2Cl_2 、 CH_4 などを、低温および高空間速度で二酸化炭素、水およびハロ酸(ハロ酸は HCl 、 HBr などである)に転化できる方法はないということである。ある方法が商業的成功を収めるべきならば、これらの条件が満たされなければならない。本出願人はこの問題に的をしぼり、そしてガス流が300℃という低温と約15,000 hr^{-1} の空間速度で効果的に処理できるようなやり方でガス流中に存在する化合物に合わせることができると触媒を発見した。

本出願人の方法は操作条件でガス流を触媒と接触させることを含む。もしC-H結合を何ら含有しない炭素原子数1の有機ハロゲン化合物のみ転化させることが必要ならば、触媒はチタニアと、場合によっては酸化タングステンを含む。もし有機ハロゲン化合物と他の有機化合物の両者を転化させることが必要ならば、好ましい触媒はチタニアと酸化バナジウムと、場合によっては酸化タングステンおよび/または白金のような貴金属を含むものであるけれども、チタニア触媒が使用できる。最後に、酸化スズを上記の触媒のどれにも主としてそれらの安定性を高めるために添加することができる。本出願人の触媒を使用すると、ガス流中の四塩化炭素の99%が、240℃という低温と0.3秒以下という実用的な滞留時間で二酸化炭素と塩化水素に転化される。本出願人はこのような結果を達成する最初の人である。

本発明の触媒と従来技術で発表された触媒との比較は本発明の触媒のすばらしい有利さをすぐさま明かにする。たとえば、本出願人の触媒はベンゼンを CO_2 と水に完全に酸化するが、従来技術の(村上)の触媒はベンゼンを CO_2 と水及び無水マレイン酸に酸化する。そのような化学薬品を含むガス流を処理することを望むならば、明かに後者は望ましくない結果である。そのうえ、米国特許第4,059,675号、同第4,059,676号、同第4,059,68

3号および同第4,039,623号明細書の触媒は炭素原子数1~4のそのようなハロゲン化合物(四塩化炭素を除く)だけを酸化するのに有効であると特許請求している。これとは明白に異なって、本出願人の触媒は、炭素原子数に関係なく、または水素原子がその化合物に存在しようとしなかつと、さまざまな有機ハロゲン化合物を無害な化合物に転化することができる。四塩化炭素の転化を方向しているBondとSadeghiの文献でさえ少なくとも420の温度と炭化水素燃料の存在を必要とする。従って、本出願人の方法はこの技術分野における実質的な改善に相当する。

発明の概要

本発明はガス流を処理する方法および触媒に関する。したがって、本発明の一実施態様は、どのような炭素-水素結合も持たない炭素原子数1の有機ハロゲン化合物を含むガス流を処理するための、ガス流を約200~約500℃の温度で有効量の水を存在下でマタニアを含んでなる触媒と接触させて前記有機ハロゲン化合物を二酸化炭素とハロ酸とに転化する工程を含んでなる方法である。本発明のもう一つの実施態様は、有機ハロゲン化合物、他の有機化合物およびそれらの混合物よりなる群から選ばれる化合物を含むガス流を処理するための、ガス流を有効量の酸化剤と水の存在下において約200~約500℃の温度でチタニアを含んでなる触媒と接触させて前記化合物を二酸化炭素、水およびハロ酸に転化する工程を含んでなる方法である。

さらに別の実施態様は、有機ハロゲン化合物、他の有機化合物およびそれらの混合物を含むガス流を処理するための、活性触媒成分としてチタニア、酸化バナジウム、酸化タングステン、および白金、パラジウムおよびロジウムよりなる群から選ばれる少なくとも一種の貴金属を含んでなる触媒であって、酸化バナジウム、酸化タングステンおよび貴金属がチタニア上に均一に分散されていることを特徴とする、前記触媒である。

他の目的および実施態様は、本発明のより詳細な説明のあとでさらに明瞭になるであろう。

発明の詳細な説明

これまで述べてきたように、本発明は触媒と、その触媒を使用して有機ハロゲン化合物を含むガス流を処理する方法に関する。最も簡単な形では、本発明の触媒はチタニアを含んで成るものである。この触媒は炭素-水素結合を含有しない C_1 有機ハロゲン化合物を二酸化炭素とハロ酸に転化するのに有効であることが見いだされた。好ましい触媒は酸化タングステンも含む。炭化水素の酸化も望まれるときには、好ましい触媒はチタニアと酸化バナジウムを含むが、特に好ましい触媒は酸化タングステンと、白金、パラジウム、およびロジウムより成る群から選ばれる少なくとも1種の貴金属も含有する。酸化スズを主として安定剤として加えることも好ましい。チタニアは活性触媒成分であり、単なる担体では

ないということに気づくことが重要である。

チタニア成分は約10~約150 m^2/g の範囲の表面積を有することが望ましい。本発明のチタニアはそのチタニアとその上に分散された他の触媒成分を処理すべきガスに対して暴露する、どのような構造形状、大きさのものも使用できる。例えば、チタニアは微粒子の形で都合よく使用することができ、またチタニアは、固体モノリス担体の上に付着させることができる。粒子の形が望ましいときは、チタニアは錠剤、ペレット、顆粒、環、球などのような形に形成することができる。粒子の形は体積が

大きな触媒が必要な場合、および触媒の定期的な交換が望ましい状況で使用する目的に特に望ましい。少ない量が望ましい場合、またはチタニア粒子の運動や攪拌が摩損、ダスティングおよびそれによって生ずる分散した金属の減損、または粒子を横切る圧力降下の過度増大を生じるような状況では、モノリス形が好ましい。モノリス形の使用においては、チタニアを、それに対する構造的担体となる不活性な担体材料に付着された薄いフィルム又はコーティングとして使用することが一般的には最も便利である。不活性な担体材料は、セラミックのような耐火性材料または金属材料であることができる。担体材料が触媒成分と反応せず、かつそれがさらされるガスによって劣化されないことが望ましい。適当なセラミック材料の例としては、けい線石、葉長石、コーディエライト、ムライト、ジルコン、ジルコンムライト、シリア輝石、アルミナチタネートなどが挙げられる。さらに、本発明の範囲に入る金属材料としては酸化抵抗性であり、さもなくば高温に耐えることのできる、米国特許第3,920,583号明細書(本明細書において引用、参照するものとする)に開示されている金属および合金が挙げられる。

モノリス担体はガス流の方向に延びる多数の細孔または小管を与えるどのような硬質の単一の構造でも最善に利用することができる。構造がハチの巣構造であることが好ましい。ハチの巣構造は単一形か、または多数のモジュールの配列として有利に使用することができる。ハチの巣構造は、普通、ガス流が一般にハチの巣構造の細胞または小管と同じ方向であるように配向されている。モノリス構造のより詳細な論議については、ここに引用、参照するものとする米国特許第3,785,998号および同第3,767,453号明細書を参照されたい。

粒子形が望ましい場合、チタニアはこの工業においてよく知られている方法で顆粒、球または押し出し物に形成することができる。例えば、少なくとも120 m^2/g の表面積を有するチタニア粉体(アナターゼ相)を粘度のような結合剤で結合し、チタニア球を与えるような回転円板ペレット製造装置で圧延することができる。結合剤の量はかなり変化させることができるが、約10~約30重量パーセントで存在するのが都合がよい。

追加の触媒成分はこの技術分野でよく知られている方法

でチタニア上に分散させることができる。例えば、所望するならば酸化バナジウム、酸化タングステン、またはこれら2種の酸化物の組合せをチタニアの上に分散させることができる。これらの成分を分散させる1つの方法はチタニア球または粉体(球または粉体はチタニア形状の代表的な例として使用される)を、バナジウムおよび/またはタングステン化合物を含有する溶液で含浸することである。この溶液は水性溶液、有機溶媒や2種の有機溶剤の混合物を使用している溶液であることができるが、水性溶液が好ましい。バナジウムおよびタングステン化合物を選ぶために使用される基準は、それら化合物が所望とされる溶剤に溶解すること、およびその化合物が高温で分解して適切な酸化物を与えることである。これらの化合物の実例はバナジウムおよびタングステンのハロゲン化物、オキシ酸、バナジウムおよびタングステンのオキシ酸塩およびオキシ塩である。具体的な例は二臭化タングステン、五臭化タングステン、四塩化タングステン、タングステンジオキシジクロライド、タングステン酸、パラータングステン酸アンモニウム、三臭化バナジウム、二塩化バナジウム、三塩化バナジウム、バナジウムオキシクロライド、バナジウムオキシジクロライド、バナジン酸、硫酸バナジル及びメタバナジウム酸アンモニウムである。パラータングステン酸アンモニウムとメタバナジン酸アンモニウムが好ましい化合物である。

球または粉体の金属化合物溶液による含浸はその技術分野でよく知られている方法で行うことができる。1つの便利な方法は、スチームジャケットを取り付けたロータリーエバポレータの中にチタニアを入れることである。仕上げられた触媒(金属として)の中に所望の金属の量を含有する含浸溶液を次に球に加え、その混合物を約10~60分間(スチームなしで)冷間圧延する。次にスチームを導入し、溶媒を蒸発させる。これには一般に約1~約4時間かかる。最後に、固体をロータリーエバポレータから除き、約450~700°Cの温度で約1~約3時間空气中で焼く。もしバナジウムおよびタングステンの酸化物の両方が所望されるならば、同時にまたは任意の順番で連続的に含浸可能である。

有機ハロゲン化合物と他の有機化合物を転化するとき効果的であるためには、酸化バナジウムが(金属として)チタニアの約0.1~約20重量パーセントの濃度で、好ましくは約1~約5重量パーセントの濃度で存在することが望ましい。酸化タングstenは(金属として)チタニアの約0.1~約20重量パーセントの濃度で好ましくは約5~約15重量パーセントの濃度で存在するのがよい。

バナジウムおよび/またはタングステンの酸化物をチタニア担体の上に分散させる他の方法は、成分の共沈または共ゲル変である。触媒調整のこれらの方法についてのこれ以上の細部は、本明細書において引用、参照するも

のとする米国特許第4,085,193号明細書を参照された
い。

酸化スズも所望とされるときは、スズ化合物はバナジウムおよび／またはタングステン化合物を含有する溶液に加えてもよいし、あるいはバナジウムおよび／またはタングステン酸化物を含有するチタニア担体をスズ化合物の溶液で含浸してもよい。ここで使用することのできる溶媒はバナジウムおよび／またはタングステンの溶液に対するものと同じである。使用することのできるスズ化合物の実例は酢酸スズ、臭化スズ、塩化スズおよび硝酸スズである。最後に、酸化スズはチタン原子100グラムあたりスズ約0.1～約2.0グラム原子量（グラム原子）の濃度で、好ましくはチタン原子100グラムあたりスズ約0.3～約1.0グラム原子の濃度で存在することが望ましい。

貴金属化合物が触媒として所望される場合は、白金、パラジウム、ロジウムおよびそれらの混合物より成る群から選ぶことができる。貴金属成分は望ましい貴金属または貴金属類の化合物を含有する溶液を含浸することによりチタニアの球体または粉体の上に分散させることができる。それら球体又は粉体はバナジウムおよび／またはタングステンの酸化物を含有していてもよい。溶液は水性溶液または非水性（有機溶媒）溶液であることができる。どのような貴金属化合物も、化合物が選ばれた溶媒に溶解し、空气中、昇温下で加熱したときに金属を分解するという条件で使用することができる。これらの貴金属化合物の実例を挙げると、クロロ白金酸、クロロ白金酸アルミニウム、ヒドロキシ二亜硫酸白金（II）酸、臭化白金酸、三塩化白金、四塩化白金水和物、ジクロロカルボニル二塩化白金、ジニトロアミノ白金、テトラニトロ白金酸ナトリウム、三塩化ロジウム、塩化ヘキサミンロジウム、塩化カルボニルロジウム、三塩化ロジウム水和物、硝酸ロジウム、ヘキサクロロロジウム酸ナトリウム、ヘキサニトロロジウム酸ナトリウム、クロロパラジン酸、塩化パラジウム、硝酸パラジウム、水酸化ジアミンパラジウムおよび塩化テトラミンパラジウムである。含浸手順はバナジウムおよび／またはタングステン酸化物を分散させるために使用したものと同様のものである。貴金属は、チタニアの約0.01～約5重量パーセント、好ましくは約0.1～約1.0重量パーセントの量で触媒上に存在することが望ましい。

モノリス形を所望とする場合、チタニアまたはチタニアプラス他の成分を従来の方法でモノリス性ハチの巣状担体の上に付着させることができる。例えば、粉体の形の適当な量のチタニアまたはチタニアプラス他の成分を水または、硝酸、塩酸、硫酸などのような酸の水性溶液と組合せる等のこの技術分野で知られている方法でスラリーを調製することができる。その結果得られたスラリーを約2～6時間ボールミルにかけて使用可能なスラリーを形成する。衝突ミルのような他のタイプのミルも摩砕

時間を約5～30分間に減少するために使用することができる。このスラリーは、今や、チタニアまたはチタニアプラス他の成分のフィルム又はコーティングをモノリス担体上に、この技術分野でよく知られている方法で付着させるために使用することができる。1つのこのような方法は、モノリス担体を前記スラリーに浸漬すること、過剰のスラリーをふきとばすこと、乾燥すること、および約450～約750℃の温度で約1～約4時間か焼することを含む。この手順は所望量のチタニアが前記モノリスハチの巣状担体状に付着されるまで繰り返すことができる。チタニアがモノリス担体に、担体体積のリットルあたり約50～約400g、好ましくは約100～約300g/lの範囲の量で存在することが望ましい。

別の調製法は上記の手順によってチタニアのみで被覆されたチタニア被覆モノリス担体を、分解可能なバナジウムおよび／またはタングステンおよび場合によってはスズ化合物を含有する水溶液で含浸することである。使用することのできるバナジウム、タングステン及びスズ化合物は、上で列挙したものと同一である。これらの化合物の1種またはそれ以上をチタニア被覆担体の上に含浸した後、モノリス担体を乾燥し、約450～700℃の温度で約1～約6時間か焼する。バナジウムとタングステンの両方を所望する場合、それらは同時にまたは任意の順序で個別に含浸することができる。スズ成分もまた、同時にまたは任意の順序で個別に含浸することができる。

貴金属成分が触媒に対して望まれる場合、1種またはそれ以上を前記チタニア上に、微粒子形の場合と類似した方法で分散させることができる。すなわち、チタニアおよび場合によっては酸化バナジウムおよび／または酸化タングステン上に分散されたモノリスハチの巣状担体を可溶性で分解可能な貴金属化合物を含有する水性溶液中に浸漬し、乾燥し、400～500℃の温度で約1～約3時間か焼することができる。上記で列挙したようななどのような分解可能な貴金属化合物も使用できる。貴金属の濃度もまた上述の通りである。貴金属（類）はバナジウムおよび／またはタングステン酸化物および場合によっては酸化スズの前に含浸させてもよいけれども、バナジウム、タングステンおよび場合によってはスズの後に含浸させることが好ましい。

モノリス形の触媒を生成させる別の方法はまず、すでにバナジウムおよび／またはタングステン酸化物が分散されている上記のチタニアの球体または粉体を粉砕することである。これらの球がいったん50メッシュより小さい平均粒度に粉砕されたら、スラリーを上記のように調製し、モノリス担体を上記のように被覆する。最後に、もし貴金属が所望されるならば、貴金属を上述の段階で記述したようにその上に分散させる。

本発明のもう一つの態様は、ガス流を約200～約500℃の温度、好ましくは約250～約450℃の温度で上記の触媒と接触させることを含んでなる、ガス流中に存在する有機

1 1

ハロゲン化合物および他の有機化合物を酸化および／または加水分解により破壊または転化する方法である。処理できる有機ハロゲン化合物は、化合物の構造中に少なくとも一つのハロゲン原子を含有する任意の有機化合物である。いくつかの具体的な例はクロロベンゼン、ジクロロベンゼン、フルオロベンゼン、四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチル、塩化ビニル、塩化メチレン、1,1,2-トリクロロエタン、1,1,1-トリクロロエタン、二臭化エチレン、トリクロロエチレン、多塩素化ビフェニル、クロロトリフルオロメタン、ジクロロジフルオロメタン、1-クロロブタン、フルオロトリクロロメタン、テトラフルオロメタン、臭化エチル、ジクロロフルオロメタン、塩化ギ酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、2-クロロエチルメルカプタンおよび塩化シアノゲンである。有機ハロゲン化合物のサブグループはいかなる炭素-水素結合も含有しない炭素原子数1の有機ハロゲン化合物から構成されるものである。これら化合物の具体的な例はクロロトリフルオロメタン、ジクロロジフルオロメタン、クルオロトリクロロメタン、テトラフルオロメタン、ジクロロフルオロメタン、塩化ギ酸および四塩化炭素である。ガス流はその構造中にいかなるハロゲンも含有しない他の有機化合物を含有することもできる。これらの他の有機化合物としては炭化水素、酸素化剤、アミン、メルカプタンなどが挙げられる。具体的な例としてはベンゼン、トルエン、フェノール、エチルアルコール、イソプロピルアミン、エチルメルカプタン、フタル酸ブチル、アニソン、ホルムアルデヒド、メチルエチルケトン、アセトンなどが挙げられる。

この方法に使用されるべき触媒はこれまで記述されてきた。チタニアのみを含有する触媒は四塩化炭素のような有機ハロゲン化合物の破壊に対し非常に活性であるけれども、チタニアと酸化タングステンを含む触媒はこの機能に関しそれ以上にさらに活性である。チタニアと共に酸化バナジウムを含めると、四塩化炭素の破壊に対するチタニアの活性に僅かに負の効果が現れるが、ベンゼンのような有機化合物の破壊に対するチタニアの活性は増大する。同様に、酸化スズを含めるのはある群の揮発性有機化合物の破壊に対する活性を改善するのに有利である。貴金属成分を含めることも酸化することが困難な有機化合物を破壊しそしてその化合物の二酸化炭素、水およびハロ酸への完全な転化はもちろん一酸化炭素のようないかなる生成物不完全酸化の転化も保証するように触媒の能力を改善するのに非常に効率的である。たとえば、実験室試験では、 $V_2O_5/WO_3/TiO_2$ 触媒は温度390℃で供給流中のベンゼンの99%を酸化したのに対し、白金が添加されたときは225℃で99%の転化が達成された。

処理されるべきガス流が水蒸気を含有することもまた好ましい。C-H結合を含有しない炭素原子数1の有機ハロゲン化合物を転化すべき場合には、転化過程に加水分

1 2

解が含まれ、したがって水がその過程の必要成分である。有機ハロゲン化合物がC-Hおよび／またはC-C結合を含有する場合には、分子性ハロゲン化合物、たとえば Cl_2 の代わりにハロ酸、たとえばHClが生成されるのでガス流中に水を存在させることもまた望ましい。二つの理由から、分子性ハロゲン化合物の代わりにハロ酸を生成させることが望ましい。第一に、HClのような酸は塩素(Cl_2)より流出ガス流から大変容易にトラップ及び中和され、それにより下降流法装置における腐食の問題が低下される。第二に、分子性ハロゲン化合物はハロ酸よりずっと容易に触媒の成分を攻撃する可能性があり、そのため触媒の寿命が短くなる。

普通は、ガス流はしばしば燃焼工程の生成物であるから十分な量の水を含有する。しかしながら、もしガス流がいかなる水も含有しないならば、ガス流が触媒と接触するのに先立ってガス流に水を添加することができる。必要とされる水の最低量は、Hが全水素原子でありXが全ハロゲン原子であるとして、1:1のH:X原子比を与える量である。

乾燥ガス流に必要とされる水を供給するもう一つの方法は、触媒上で二酸化炭素および水に燃焼される廃ガス流中に、炭化水素または他の有機化合物、たとえばエチレン、プロピレン、メタノール、エタノール、アセトン、メチルエチルケトンなどを存在させることである。もしそのような化合物が廃ガス流中に存在しないならば、それらを触媒と接触させる前に添加することができる。加えて、もしガス流が酸素または空気を含有していないならば、それを燃焼を行うために添加しなければならない。必要とされる酸素の量は有機化合物を燃焼させるのに必要が少なくとも化学量論的な量である。このような有機化合物の量は、触媒反応器に入るガス流中のすべての供給源から全水素の全ハロゲン原子に対する比が少なくとも1:1となるように選ばれる。

いかなる炭素-水素結合も含有しない炭素原子数1の有機ハロゲン化合物を処理するときは、ガス流は酸化剤を含有することは必要でないが、少なくとも1個の炭素-水素結合を有する有機ハロゲン化合物または他の有機化合物を転化しようとするときは、ガス流はこれらの化合物を二酸化炭素、水およびハロ酸に完全に酸化するのに十分な酸化剤を含有していなければならない。酸化剤の例は酸素と空気であるが、便利さのために空気が好ましい。多くのガス流は全汚染物質を酸化するのに十分な酸素(O_2)をすでに含有しており、そしてほとんどガス流は酸素を大過剰で含有している。一般に、大過剰の空気は酸化反応をおおいに促進する。ガス流が酸化剤を十分に含有していない場合には、酸素または空気を触媒との接触に先立ってガス流中に注入することができる。ガス流中に存在しなければならない酸化剤の最低量は、化合物中に存在する炭素および水素を二酸化炭素と水に転化するのに必要な化学量論量である。便利さおよび酸化反応

が完全に進行することを保証するために、過剰の酸化剤が存在することが望ましい。したがって、化学量論量の少なくとも2倍、最も好ましくは酸化剤の化学量論量の少なくとも5倍が廃ガス流中に存在することが好ましい。

汚染物質を破壊するために必要とされる接触時間は非常に短い(約1.0秒以下)から、触媒上のガス流の流速は重要でない。それゆえ、標準温度および圧力で計算されるガスの流速基準で、ガスの時間当たり空間速度(GHSV)は約1,000時⁻¹から約100,000時⁻¹まで、好ましくは約4,000時⁻¹から約30,000時⁻¹まで実質的に変化することができる。GHSVは触媒床の寸法を調製することによって制御することができる。

本発明の方法はまた液状有機ハロゲン化合物および有機化合物を気化し、空気のような酸化剤と混合する方法にも適用可能である。また本発明の方法は有機化合物および/または有機ハロゲン化合物の濃度に依存しないことも理解されるべきである。このように、非常に広い濃度範囲の汚染物質を持つガス流が本発明の方法により処理することができる。

ガス流が触媒および破壊される汚染物質といった接触されたものであっても、触媒処理されたガス流は、所望によっては、転化過程の間に生成するハロゲン酸およびハロゲンを除去するために、さらに処理することができる。たとえば、触媒処理されたガス流は酸を吸収するためにスクラバーを通過させることができる。スクラバーは酸を中和し、ハロゲンを塩基性ハイポハライトおよびハロゲン化物として可溶化する水酸化ナトリウム又は同アンモニウムのような塩基を含有することができる。

本発明の方法の特に独特な特徴は、触媒が長期間にわたって炭化水素および有機ハロゲン化合物の99%以上を除去できることである。たとえば、実験室試験ではチタニアで被覆され、その上に酸化バナジウム、酸化タングステンおよび白金が分散されているモノリス蜂巢構造担体より成る触媒は、375℃で15,000時⁻¹のGHSVで少なくとも1,500時間で試験ガス中の四塩化炭素の少なくとも99%を酸化することができた。

本発明に由来する利点をさらに十分に説明するために、次の実施例を示す。これらの実施例は単に説明のためのものに過ぎず、添付の請求の範囲に示されるような本発明の広汎な範囲に対する過度の限定として意図されるものではないことを理解すべきである。

実施例1

実験室装置を炭化水素類および有機ハロゲン化合物を酸化するための触媒の効率を評価するために組み立てた。石英管形反応器をリンダーグ(Lindburg)炉の内部に設置した。ガスを反応器の底から導入し、予熱するために環状部分に沿って上方へ流し、次いでガスを触媒上に下向きに流した。直径2.22cm、長さ2.54cmの寸法を有するモノリスはちの巣状担体触媒を反応器中に入れ、評価し

た。

表1に触媒を評価するために使用したガスの組成を記載する。

表 1
試験ガスの組成

成分	濃度(容積)
*四塩化炭素	1,000ppm
*クロロベンゼン	100ppm
*ジクロロベンゼン	100ppm
*フルオロベンゼン	100ppm
*ベンゼン	300ppm
トルエン	300ppm
水	1.5%
空気	残部

* これらの試験のために、これらの炭化水素類または有機ハロゲン化合物の1つだけを各試験の間ガス中に存在させた。

- 20 375℃に触媒を加熱しながら、触媒上に試験ガスを流すことにより触媒を評価した。もし99%の転化率が375℃で達成されない場合は、温度を99%の転化率が得られるまでまたは最高温度600℃に達するまで上昇させた。次いで炉を止め、そして反応器を150℃まで冷却させた。温度が低下している間に炎イオン化検出器(FID)分析計を使用して出口ガスの分析および残留炭化水素または有機ハロゲン化合物の濃度を得た。転化効率は種々の温度で次の式によって計算した：

$$\frac{C_{in} - C_{out}}{C_{in}} \times 100\%$$

式中、C_{in} および C_{out} はそれぞれ炭化水素または有機ハロゲン化合物の入口および出口濃度である。これらの計算から、所定の転化率に達するのに必要とされる温度を得た。

実施例2

チタニア触媒を次のようにして調製した。ボールミルの中でチタニア100g(Degussa Corp. から得た。P-25と表示する)と水200gを混合した。この混合物を約3時間摩

- 40 碎した。直径2.22cm、長さ7.62cmで、表面の面積平方インチ当たり400本の正方形のチャンネルを有する円筒形コーディエライトモノリスを上記のスラリー中に浸漬した。浸漬後、過剰スラリーをエアガンで吹き飛ばし、次いでモノリスを空気中で約1時間540℃で焼した。この手順をモノリスがモノリスの容積1ℓにつきチタニア226gを含有するようになるまで繰り返した。この触媒を触媒Aと表示した。

実施例3

- 50 チタニアおよび酸化バナジウムの触媒を次のようにして

15

調製した。ビーカーの中でm-バナジン酸アンモニウム11.6gと水1,500gを混合した。この溶液にチタニア150gを添加した。混合後混合物をスチームバス上で蒸発させ、次いで540℃で1時間焼した。その結果生じた粉末は酸化バナジウムを5.4%含有していた。

次に、チタニア/酸化バナジウムのスラリーを、水200gを含むボールミル中にその粉末100gを入れ、約3時間摩擦することにより調製した。実施例2のような大きさおよび形状を有するコージエライトモノリスを実施例2のように被覆処理してモノリスの容積1ℓにつきチタニア195gを含有するモノリスを得た。この触媒を触媒Bと表示した。

実施例4

チタニアおよび酸化タングステンの触媒を、p-タングステン酸アンモニウム25.8gを使用して11.1%の酸化タングステンの濃度を得たことを除いて、実施例2の触媒Bと類似した方法で調製した。最終的に、モノリスはモノリスの容積1ℓにつきチタニア214gを含有していた。この触媒を触媒Cと表示した。

実施例5

チタニア、酸化バナジウム、酸化タングステンおよび酸化スズを含有する触媒を次のようにして調製した。最初、 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 3.7gを水25gに溶解し次いで NH_4OH でpH7まで中和した。沈澱物を濾過し、乾燥し水2,500g中にp-タングステン酸アンモニウム27gおよびm-バナジン酸アンモニウム12gと一緒に溶解した。この溶液にチタニア150gを添加した。この混合物をスチームバス上で乾燥し、次いで540℃で1時間焼した。粉末の組成を分析すると、チタニア82.1%、酸化タングステン12.6%、酸化バナジウム5.0%および酸化スズ0.2%含有していることがわかった。

上記粉末100gを水200gと約3時間ボールミルで摩擦することによりスラリーを調製した。このスラリーを使用して実施例2のように円筒形モノリスを被覆した。モノリスの容積1ℓにつき総量207gのチタニアがモノリス上に析出した。この触媒を触媒Dと表示した。

実施例6

チタニア、酸化バナジウム、酸化タングステンおよび酸

16

化スズを含有する触媒を実施例5のように調製した。この試料を溶液1mlにつきPt11mgの濃度を有するクロロ白金酸水溶液50ml中にモノリスを浸漬することにより白金で含浸した。含浸後、触媒を540℃で1時間焼した。触媒の一部を分析すると、容積1ℓにつきPt1.7gまたはチタニア0.8重量%を含有していることがわかった。この触媒を触媒Eと表示した。

実施例7

試料A、B、C、DおよびEを実施例1の手順を使用して試験した。触媒の新しい試料をベンゼンまたは四塩化炭素の破壊のための試験に使用した。これらの結果を表2に示す。

表 2

炭化水素類および有機ハロゲン
化合物の破壊のための触媒効率

触媒確認	ベンゼンの転化			CCl ₄ の転化		
	*T-99	*T-90	*T-50	*T-99	*T-90	*T-50
A (TiO ₂)	—	575	390	289	271	246
B (TiO ₂ /V ₂ O ₅)	404	355	297	335	292	239
C (TiO ₂ /WO ₃)	—	475	292	260	235	205
D (TiO ₂ /V ₂ O ₅ /WO ₃ /SnO ₂)	355	316	270	290	253	212
E (TiO ₂ /V ₂ O ₅ /WO ₃ /SnO ₂ /Pt)	305	268	235	280	248	210

* 指定した転化を達するのに必要とされる温度(℃)

表2に示されるデータは、チタニアのみの触媒(触媒A)は300℃以下の温度でCCl₄の99%を転化できることを示す。チタニアにV₂O₅を添加すると(触媒B)、ベンゼンを酸化する能力を改善するが、CCl₄を転化するチタニアの能力を阻害する。チタニアと酸化タングステンの組合せ(触媒C)はCCl₄の転化を改善し、一方チタニア/V₂O₅/WO₃/SnO₂の組合せ(触媒D)はベンゼンの転化を改善する。最後に、白金を添加することによりベンゼンの酸化に対して最高の活性が得られる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁵

B01J 23/30

23/40

23/84

23/85

識別記号

ZAB A

ZAB A

ZAB

301 A

ZAB A

庁内整理番号

8017-4G

8017-4G

8017-4G

8017-4G

8017-4G

F I

技術表示箇所